



DEUTSCHES
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 33 31 011.4
②② Anmeldetag: 27. 8. 83
④③ Offenlegungstag: 1. 3. 84

DE 33 31 011 A 1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
01.09.82 JP P152110-82

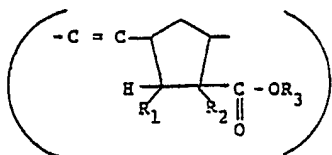
⑦① Anmelder:
Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:
Haßler, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 5880
Lüdenscheid

⑦② Erfinder:
Takahashi, Hiroshi, Yokkaichi, JP; Goto, Teruhisa,
Suzuka, JP

⑤④ Verfahren zur Herstellung wärmebeständiger Harze

Ein Verfahren zur Herstellung eines wärmebeständigen Harzes. Das technische Problem liegt in der Verbesserung der Wärmebeständigkeit und anderer Eigenschaften des Harzes. Ein durch Ringöffnung eines 5-Norbornen-2-carboxylates oder eines Derivates desselben erhaltenes Polymerisat mit der Baugruppe



R₁ Wasserstoff, ein Alkylrest oder ein Phenylrest, R₂ Wasserstoff oder ein Alkylrest, R₃ ein Alkylrest, wird in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel gelöst. Zur Hydrolysebehandlung des Gemischs in einer ersten Stufe wird der Lösung ein Alkalistoff zugegeben, bis mindestens ein Teil des Polymerisats ausgeschieden ist. Zur Auflösung des ausgeschiedenen Polymerisats wird dem Reaktionsgemisch Wasser zugegeben, um eine Hydrolysebehandlung der erhaltenen Lösung in einer zweiten Stufe durchzuführen. Das erhaltene Hydrolysat wird schließlich mit einer Säure neutralisiert.
(33 31 011)

DE 33 31 011 A 1

Dr. Werner Haßler

Patentanwalt

Asenberg 62

5880 Lüdenscheid

25. August 1983

A 83 145

Anmelderin: Firma Mitsubishi Petrochemical Company Ltd.

5-1, Marunouchi, 2-Chome, Chiyoda,

Tokyo, Japan

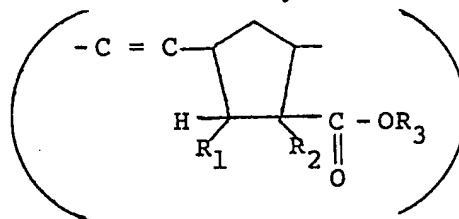
Verfahren zur Herstellung wärmebeständiger Harze

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines wärmebeständigen Harzes, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensstufen:

a) ein durch Ringöffnung eines 5-Norbornen-2-carboxylates oder eines Derivates desselben erhaltenes Polymerisat mit der Baugruppe

5



- 10 R_1 Wasserstoff, ein Alkylrest oder ein Phenylrest, R_2 Wasserstoff oder ein Alkylrest, R_3 ein Alkylrest, wird in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel gelöst;
- b) zur Hydrolysebehandlung des Gemischs in einer ersten Stufe wird der Lösung ein Alkalistoff zugegeben, bis mindestens ein Teil des Polymerisats ausgeschieden ist;
- 15 c) zur Auflösung des ausgeschiedenen Polymerisats wird dem Reaktionsgemisch Wasser zugegeben, um eine Hydrolysebehandlung der erhaltenen Lösung in einer zweiten Stufe durchzuführen;
- d) das erhaltene Hydrolysat wird schließlich mit einer Säure
- 20 neutralisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Grenzviskosität des Polymerisats des 5-Norbornen-2-carboxylates oder des Derivates desselben zwischen 0,3 und 4,0 liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß 25 40 % oder mehr der Doppelbindungen innerhalb der Baugruppen, aus denen das Polymerisat des 5-Norbornen-2-carboxylates oder des Derivates desselben aufgebaut ist, in der trans-Form vorliegen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als mit Wasser mischbares, organisches Lösungsmittel ein Keton, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylformamid, Dimethylsulf-oxid oder ein Gemisch der genannten Lösungsmittel eingesetzt wird.

5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolysebehandlung der ersten Stufe durch Zusatz von mindestens 0,35 Mol eines Alkalistoffes pro Mol des Esterrestes innerhalb des Polymerisats durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der
10 Zusatz von mindestens 0,35 Mol eines Alkalistoffes pro Mol des Esterrestes in der Hydrolysebehandlung der ersten Stufe vor dem Zusatz von Wasser erfolgt und daß nach Zusatz von Wasser das Gemisch durch Zusatz von mindestens 0,05 Mol eines Alkalistoffes pro Mol des Esterrestes weiter hydrolysiert wird.

15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolysebehandlung der ersten Stufe in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird, das nicht mehr als 0,5 Gewichtsteile Wasser pro Gewichtsteil des Lösungsmittels enthält, und daß die Hydrolysebehandlung der zweiten Stufe in einem organischen
20 Lösungsmittel durchgeführt wird, das mehr als 0,5 Gewichtsteile Wasser pro Gewichtsteil Lösungsmittel enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolysebehandlung der zweiten Stufe durchgeführt wird, indem das organische Lösungsmittel unter Erwärmung verdampft
25 wird.

Dr. Werner Haßler

Patentanwalt

Asenberg 62

5880 Lüdenscheid

. 3.

25. August 1983

A 83 145

Anmelderin: Firma Mitsubishi Petrochemical Company Ltd.

5-1, Marunouchi, 2-Chome, Chiyoda,

Tokyo, Japan

Verfahren zur Herstellung wärmebeständiger Harze

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines wärmebeständigen Harzes.

Das wärmebeständige Harz hat Fünferinge und Doppelbindungen in der Hauptkette. Erstrebt wird eine hohe Wärmebeständigkeit sowie eine 5 gute Festigkeit und Schlagfestigkeit.

In der Erdölindustrie wird Naphtha, das aus den Rohölfractionen erhalten wird, thermisch zerlegt, damit man Olefine wie Ethylen und Propylen erhält. Solche Olefine werden zur Herstellung chemischer Verbindungen wie Ethylenoxid und Acrylsäure und außerdem zur Herstellung 10 von Harzen wie Polyethylen und Polypropylen benötigt.

Die Fraktionen mit 5 Kohlenstoffatomen, die als Nebenprodukte bei der thermischen Zerlegung des Naphtha anfallen, werden im wesentlichen nicht technisch verwertet, abgesehen von Isopren als Ausgangsstoff für synthetischen Gummi. Die meisten dieser Fraktionen werden 15 als Brennstoff benutzt.

Innerhalb dieser C₅-Fraktionen ist Cyclopentadien eine Verbindung, die mit dem größten Anteil auftritt. Cyclopentadien ist sehr reaktionsfreudig, so daß seine Verwertung die Entwicklung neuer Stoffe mit hohem Nutzen erwarten läßt, z.B. Cyclopenten- und 20 Norbornenderivate.

Unter diesen Stoffen ist ein Polymerisat als neuartiger Konstruktionsstoff sehr interessant, das durch Ringöffnung eines Norbornenderivates als Monomeres in Gegenwart eines Metathesekatalysators enthaltend Wolfram und Molybdän polymerisiert wird. Insbesondere kann man 25 durch Ringöffnung von 5-Norbornen-2-carbonsäure, die durch die Diels-Alder-Reaktion aus Cyclopentadien und Acrylsäure erhalten ist, ein Polymerisat erhalten, das als technischer Werkstoff mit hoher

- 2 - 4.

Wärmebeständigkeit aufgrund der enthaltenen Carbonsäurereste eingesetzt werden kann.

Es ist jedoch schwierig, ein Monomeres wie 5-Norbornen-2-carbonsäure durch Ringöffnung zu polymerisieren, weil der Carbonsäurerest 5 eine starke Polarität hat. Infolgedessen läßt sich die unmittelbare Polymerisation durch Ringöffnung von 5-Norbornen-2-carbonsäure in technischem Maßstab nicht erfolgreich durchführen.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Polymerisats durch Ringöffnung von 5-Norbornen-2-carbonsäure ist in der JA-OS 65018/1981 beschrieben. Danach wird ein bestimmtes Norbornenderivat in den entsprechenden Ester umgewandelt und dann durch Ringöffnung polymerisiert. Es schließt sich eine Hydrolyse der Esterreste an.

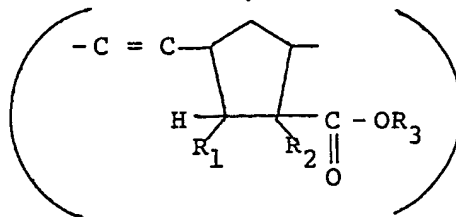
Dieses Verfahren erfordert jedoch die Auflösung des Esterpolymerisats in einem organischen Lösungsmittel und eine Hydrolyse in einer Stufe durch Zusatz eines Alkalistoffes. Das durch Ringöffnung erhaltene Polymerisat hat eine ungenügende Wärmebeständigkeit.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer Hydrolysebehandlung, die dem Polymerisat verbesserte Eigenschaften sichert, insbesondere eine hohe Wärmebeständigkeit und Festigkeit der Erzeugnisse.

Diese Aufgabe wird nach der Erfindung durch Anwendung folgender Verfahrensstufen gelöst:

- a) ein durch Ringöffnung eines 5-Norbornen-2-carboxylates oder eines Derivates desselben erhaltenes Polymerisat mit der Baugruppe

25



- 30 R_1 Wasserstoff, ein Alkylrest oder ein Phenylrest, R_2 Wasserstoff oder ein Alkylrest, R_3 ein Alkylrest, wird in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel gelöst;
- b) zur Hydrolysebehandlung des Gemischs in einer ersten Stufe wird der Lösung ein Alkalistoff zugegeben, bis mindestens ein Teil des Polymerisats ausgeschieden ist;
- 35 c) zur Auflösung des ausgeschiedenen Polymerisats wird dem Reaktionsgemisch Wasser zugegeben, um eine Hydrolysebehandlung der erhaltenen Lösung in einer zweiten Stufe durchzuführen;
- d) das erhaltene Hydrolysat wird schließlich mit einer Säure

- 3 -
5.
neutralisiert.

Die Erfindung unterscheidet sich dadurch in nichtnabelgender Weise vom Stand der Technik, als die Hydrolysebehandlung in zwei Stufen durchgeführt wird. Dadurch erzielt man eine wesentliche Verbesserung der Wärmebeständigkeit sowie eine Verbesserung der Farbschattierung (color shade) und der Transparenz infolge der Herabsetzung der Katalysatorrückstände. Die Alkalirückstände innerhalb des erhaltenen Polymerisats können weiterhin herabgesetzt werden, indem die Neutralisation und das Auswaschen während der Neutralisationsbehandlung ausgiebig durchgeführt werden.

In Weiterbildung schlägt die Erfindung vor, daß die Hydrolysebehandlung der ersten Stufe in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird, das nicht mehr als 0,5 Gewichtsteile Wasser pro Gewichtsteil des Lösungsmittels enthält, und daß die Hydrolysebehandlung der zweiten Stufe in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird, das mehr als 0,5 Gewichtsteile Wasser pro Gewichtsteil Lösungsmittel enthält.

Die Harze nach der Erfindung haben verbesserte mechanische Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Dreipunktbiegefestigkeit und der Scherfestigkeit. Dieses ist insbesondere dann ausgeprägt, wenn das Harz einen Hydrolysegrad von 35 % oder mehr aufweist.

1. Polymerisat durch Ringöffnung von 5-Norbornen-2-carboxylatderivaten

Die 5-Norbornen-2-carboxylatderivate im Rahmen der Erfindung sind normalerweise durch eine Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit einem Acrylsäureesterderivat oder einem α -alkylsubstituierten Acrylsäureesterderivat zugänglich.

Das Norbornenderivat als Monomeres enthaltend Esterreste ist z.B. Methyl-5-norbornen-2-carboxylat, Methyl-5-norbornen-2,2-methylcarboxylat, Ethyl-5-norbornen-2-carboxylat und Octyl-5-norbornen-2-carboxylat. Es läßt sich durch Ringöffnung in Gegenwart eines Metathesekatalysators nach dem Verfahren der JA-OS 77999/1974 leicht polymerisieren.

Als Übergangsmetallkomponente des Metathesekatalysators wird eine Wolframverbindung oder eine Molybdänverbindung eingesetzt. Insbesondere ein Wolframhalogenid eignet sich aufgrund der hohen Aktivität. Die aluminiumorganische Komponente des Katalysators ist nicht besonders eingeschränkt. Übliche Alkylaluminiumverbindungen wie Triethylaluminium, Ethylaluminiummonochlorid und Ethylaluminiumsesquichlorid können eingesetzt werden. Als dritte Komponente des Kataly-

- 4-6 -

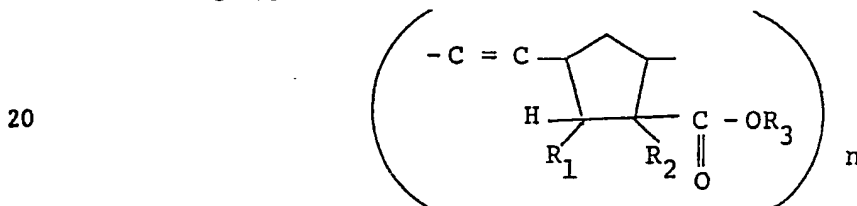
sators wird ein sauerstoffhaltiger Ligand eingesetzt, z.B. ein Alkohol, ein stickstoffhaltiger Ligand, z.B. Pyridin oder ein phosphorhaltiger Ligand, z.B. Triphenylphosphin.

Als Lösungsmittel eignet sich ein Halogenkohlenwasserstoff, ein 5 aromatischer Kohlenwasserstoff, ein aromatischer Halogenkohlenwasserstoff oder ein ähnliches Lösungsmittel. Insbesondere ein aromatischer Kohlenwasserstoff wie Toluol oder ein aromatischer Halogenkohlenwasserstoff wie Chlorbenzol ist geeignet, weil man dann das Polymerisat in höherer Aubeute erhält.

10 Die Polymerisation verläuft unter Atmosphärendruck in befriedigender Weise. Die Polymerisation kann jedoch auch unter Überdruck erfolgen.

Die Polymerisationstemperatur liegt zwischen -20°C und $+70^{\circ}\text{C}$, jedoch vorzugsweise nicht unter 0°C , weil die Aktivität bei so tiefen 15 Temperaturen merklich absinkt.

Das durch Ringöffnung erhaltene Polymerisat enthält eine Vielzahl von Baugruppen der Formel



mit R_1 als Wasserstoff, Alkylrest oder Phenylrest, R_2 als Wasserstoff oder Alkylrest, R_3 als Alkylrest, wobei die Alkylreste jeweils 1 bis 25 20 Kohlenstoffatome enthalten. Das Polymerisat mit geöffneten Ringen im Rahmen der Erfindung hat eine Grenzviskosität zwischen 0,2 und 4,0, vorzugsweise zwischen 0,3 und 4,0. Wenn die Grenzviskosität kleiner als 0,3 ist, ist die Schlagfestigkeit des Harzes nicht ausreichend. In diesem Fall kann jedoch das Polymerenharz mit einem Polymerisat 30 vermischt werden, das eine Grenzviskosität von 0,3 oder mehr hat, um dadurch die Schlagfestigkeit zu erhöhen.

Ein durch Ringöffnung erhaltenes Polymerisat, das 40 % oder mehr, vorzugsweise 45 % oder mehr der trans-Form-Stereostruktur infolge der Doppelbindungen innerhalb der Baugruppen enthält, wird im Rahmen 35 der Erfindung benutzt. Solche Stereostrukturen lassen sich durch Steuerung der Polymerisationsbedingungen erhalten.

Das Polymerisat selbst hat jedoch eine geringe Wärmebeständigkeit infolge der Esterreste. Infolgedessen kann ein Polymerisat, das aus der estersubstituierten Verbindung aufgebaut ist, nicht allein

- 5 - 7 -

als wärmebeständiges Harz benutzt werden.

2. Auflösung des Polymerisats

Das Polymerisat mit dem genannten Esterrest innerhalb des 5-Norbornen-2-carboxylates oder dessen Derivat wird in einem organischen Lösungsmittel, das mit Wasser vermischbar ist, aufgelöst.

Eine Vermengung des Lösungsmittels mit einem Polymerisationslösungsmittel wie einem aromatischen Kohlenwasserstoff muß nicht speziell unterbunden werden. Es ist jedoch wünschenswert, daß das Polymerisat abgetrennt wird, um das Polymerisationslösungsmittel zu entfernen, weil die Gegenwart des Polymerisationslösungsmittels eine Auflösung des Polymerisats und den Zusatz einer Alkaliverbindung erschwert.

Die Abtrennung des Polymerisates erfolgt durch Zusatz eines Lösungsmittels, in dem das Polymerisat unlöslich ist, z.B. Methanol, zu der innerhalb der Polymerisationsbehandlung erhaltenen Polymerisatlösung. Dadurch wird das Polymerisat abgetrennt, das dann erforderlichenfalls getrocknet werden kann.

Beispiele organischer Lösungsmittel für diese Verwendung, die das Polymerisat lösen und mit Wasser vermischbar sind, sind Ketone, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid.

Der Anteil dieser einzusetzenden organischen Lösungsmittel hängt von Art und Viskosität des zu lösenden Polymerisats ab. Normalerweise werden 5 bis 50 Gewichtsteile pro Gewichtsteil Polymerisat eingesetzt.

Das Polymerisat kann durch Zusatz eines Anteils des Lösungsmittels in dieser Größenordnung gleichförmig gelöst werden.

3. Hydrolysebehandlung der ersten Stufe

Das in einem organischen Lösungsmittel, das mit Wasser mischbar ist, gelöste Polymerisat wird dann einer Hydrolysebehandlung einer ersten Stufe ausgesetzt.

Als Alkalikomponente für die Hydrolyse kann ein Alkali- oder Erdalkalihydroxid oder ein Alkali- oder Erdalkalisalz mit einer schwachen Säure benutzt werden. Unter diesen Alkalikomponenten zieht man besonders Alkalimetallhydroxide wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Lithiumhydroxid ebenso wie ein Alkalisalz mit einer schwachen Säure, nämlich Natriumcarbonat, Natriumacetat, Kaliumacetat und Kaliumcarbonat vor. Diese Alkalistoffe werden normalerweise als wäßrige Lösung in Wasser oder in einem Gemisch von Wasser und Alkohol zugesetzt.

Der Anteil des eingesetzten Alkalistoffes soll 0,35 Mol oder mehr pro Mol des in dem Polymerisat enthaltenen Esterrestes betragen. Wenn dieser Anteil kleiner als 0,35 Mol ist, wird der Hydrolysegrad herabgesetzt. Damit ist eine gleichförmige Auflösung des Polymerisats 5 bei dem nachfolgenden Wasserzusatz schwierig.

Die Gesamtmenge des eingesetzten Alkalistoffes hängt von dem gewünschten Hydrolysegrad des Polymerisats ab. Wenn im einzelnen die Schlagfestigkeit und Formbarkeit beeinflusst werden sollen, liegt der Hydrolysegrad zwischen 35 und 90 %, wobei die Gesamtmenge des zuge- 10 setzten Alkalistoffes 0,35 bis 0,92 Mol pro Mol des Esterrestes ausmacht. Wenn die Wärmebeständigkeit verbessert werden soll, soll der Hydrolysegrad zwischen 70 und 100 % liegen, wobei der Gesamtanteil des eingesetzten Alkalis zwischen 0,7 und 3 Mol pro Mol des Esterrestes ausmacht.

15 Der Gesamtanteil des benutzten Alkalistoffes kann innerhalb der ersten Stufe der Hydrolysebehandlung zugegeben werden. In abgewandelter Weise ist es auch möglich, den erforderlichen Minimalanteil des Alkalistoffes in der ersten Stufe der Hydrolysebehandlung zuzugeben und dann die Restmenge des Gesamtanteiles in der zweiten Hydrolyse- 20 stufe zuzugeben.

Die erhaltene flüssige Phase kann sich in zwei Phasen trennen. Eine solche Phasentrennung braucht nicht immer unterdrückt zu werden. Es ist jedoch zweckmäßig, daß eine gleichförmige Phase ausgebildet ist, da sonst die Regelung des Hydrolysegrades innerhalb der ersten 25 Stufe schwierig wird.

Ein entsprechender Wasseranteil liegt normalerweise zwischen 0,1 und 1 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil organisches Lösungsmittel für die Auflösung des Polymerisates.

Die Temperatur innerhalb der Hydrolysestufe kann nach Belieben 30 innerhalb eines Bereiches zwischen 40 und 200 °C ausgewählt werden. Die Hydrolysebehandlung läuft bei einer Temperatur zwischen 50 und 80 °C ohne Schwierigkeiten ab. Mit fortschreitender Reaktion scheidet sich das Polymerisat aus und das Reaktionssystem wird inhomogen. Die Hydrolysebehandlung kann unter atmosphärischem Druck oder unter Über- 35 druck durchgeführt werden.

Die erste Stufe der Hydrolysebehandlung dauert an, bis mindestens ein Teil und vorzugsweise 10 Gewichtsprozent oder mehr des Polymerisates ausgeschieden sind oder bis 35 % oder mehr der Esterreste innerhalb des Polymerisats hydrolysiert sind.

4. Hydrolysebehandlung der zweiten Stufe

Nachdem das Polymerisat teilweise hydrolysiert und das Feststoffpolymerisat ausgeschieden ist, wird ein Wasseranteil zugegeben, um das ausgeschiedene Feststoffpolymerisat aufzulösen. Gleichzeitig erfolgt eine Hydrolysebehandlung in einer zweiten Stufe.

Der zugebene Wasseranteil muß zur Wiederauflösung des ausgeschiedenen Polymerisats ausreichen. Die Hydrolysebehandlung der zweiten Stufe erfolgt in einem Lösungsmittel, das Wasser in einem Anteil (als Ganzes mit dem in der ersten Stufe der Hydrolysebehandlung eingesetzten Wasseranteils) von mindestens 0,5 und vorzugsweise 1 oder mehr Gewichtsteilen pro Gewichtsteil des eingesetzten organischen Lösungsmittels enthält.

Nach diesem Wasserzusatz ist es zweckmäßig, daß Wasser oder eine wäßrige alkalische Lösung, die als organisches Lösungsmittel zugegeben ist, erhitzt und verdampft werden.

Der Anteil des zugegebenen Alkalistoffes ist die Differenz zwischen dem Anteil des zur Sicherstellung des gewünschten Hydrolysegrades erforderlichen Alkalistoffes und des in der ersten Stufe der Hydrolysebehandlung zugesetzten Alkalistoffes. Der Alkalistoff kann durch Auflösen in dem genannten Wasser oder als gesonderte wäßrige Lösung zugegeben werden.

Die Temperatur der Hydrolysebehandlung dieser zweiten Stufe ist nicht besonders kritisch. Die Hydrolysebehandlung erfolgt unter Umrühren während einer Dauer von 0,5 bis 3 Stunden, normalerweise zwischen Zimmertemperatur und 100 °C, vorzugsweise zwischen 50 und 100 °C.

Die zweite Stufe der Hydrolysebehandlung umfaßt die Ausbildung einer wäßrigen Lösung durch Zusatz von Wasser und dann eine Fortsetzung der Hydrolysebehandlung. Es handelt sich nicht um eine Verfahrensstufe des Zusatzes oder des fehlenden Zusatzes des Alkalistoffes, während das Polymerisat aufgelöst wird. Infolgedessen ist es nicht immer notwendig, daß der Hydrolysegrad des Polymerisats der ersten Stufe der Hydrolysebehandlung in der zweiten Stufe der Hydrolysebehandlung erhöht wird. Die Wärmebeständigkeit des Polymerisats wird durch Nachbehandlung in einer wäßrigen Phase erhöht. Die Gründe für diese Erhöhung der Wärmebeständigkeit sind nicht vollständig klar. Doch ein Grund wird in der Änderung der Verteilung der hydrolysierten Esterreste gesehen.

Die Wärmebeständigkeit und die Festigkeit des Polymerisats kann weiter erhöht werden, wenn der Hydrolysegrad durch die zweite Stufe

-10-

der Hydrolysebehandlung um 5 % oder mehr, vorzugsweise 10 % oder mehr gesteigert wird.

So ist es vorzuziehen, die Hydrolysebehandlung der ersten Stufe zu unterbrechen, bevor der zugesetzte Alkalistoff verbraucht ist und
5 die zweite Stufe der Hydrolysebehandlung durch Zusatz von Wasser zu beginnen oder weiterhin 0,05 Mol, vorzugsweise 0,1 Mol des Alkalistoffes pro Mol der Esterreste innerhalb des benutzten Polymerisats während der zweiten Stufe der Hydrolysebehandlung zuzusetzen.

Der endgültige Hydrolysegrad im Rahmen der Erfindung beträgt 35
10 % oder mehr, vorzugsweise 40 bis 98 %, ganz besonders bevorzugt 43 bis 95 %.

5. Neutralisation

Die Carbonsäuresalzreste innerhalb des Polymerisats werden durch Zusatz einer Säure in Carbonsäurereste umgewandelt. Das Endprodukt
15 wird als Ausfällung erhalten. Die zugesetzte Säure ist eine übliche Säure wie Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Essigsäure oder Schwefelsäure. Der Anteil der zugesetzten Säure beträgt 1 bis 10 Äquivalente bezogen auf den Anteil des Carbonsäuresalzes. Die Konzentration der zugesetzten Säure ist nicht besonders festgelegt.

20 Um das Produkt als Aufschlammung zu erhalten, werden 0,2 bis 0,7 Äquivalente, vorzugsweise 0,4 bis 0,6 Äquivalente der Säure unter Umrühren zu dem Carbonsäuresalz zugegeben. Das Gemisch wird etwa 0,5 bis 3 Stunden lang gerührt, vorzugsweise mit einem Hochgeschwindigkeitsrührwerk. Dann wird der restliche Säureanteil langsam zugegeben.
25 So erhält man ein gut pulverisiertes Produkt.

Wenn ein spezifischer Anteil der Neutralisierungssäure in einer Partie für die Neutralisierungsreaktion zugegeben wird, erhöhen sich die Alkalirückstände. Die Fließfähigkeit des Produktes wird herabgesetzt. Außerdem kann das Produkt verfärbt sein. Infolgedessen muß die
30 Säure in Partien unterteilt und allmählich zugegeben werden.

Das erhaltene neutralisierte Polymerisat wird ausgewaschen und dann getrocknet, damit man das Endprodukt erhält.

6. Analyse und Bestimmung der Kenngrößen

Die Zusammensetzungsverhältnisse des Produktes werden infrarotabsorptionsspektrografisch bestimmt.
35

Die trans-Form-Struktur innerhalb des Produktes wird durch
13
C-Kernresonanzmessung bestimmt.

Der Katalysatorrückstand und der Alkalirückstand (mit Ausnahme von Na) innerhalb des Produktes werden mittels X-Strahlenfluoreszenz-

- 8 - 11 -

messungen bestimmt.

Die Grenzviskosität (η_{sp}/C) des Produktes wird bei einer Temperatur von 30 °C in Tetrahydrofuran (Konzentration 0,1 g/dl) gemessen.

Die nachstehenden Kenngrößen werden nach den folgenden japanischen Industriennormen (JIS) bestimmt: Wärmeverformungstemperatur JIS K-7207/1974; Izod-Schlagfestigkeit nach JIS K-7110/1971 (dreifach gefaltete 2 mm dicke Probekörper); Dreipunktbiegefestigkeit nach JIS K-7203/1973; Scherfestigkeit nach JIS K-7214.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Einzelbeispiele näher erläutert. In diesen Beispielen sind die angegebenen Mengen in Gewichtsteilen angegeben, wenn nicht anders vermerkt.

Beispiel 1

Eine mit Stickstoff gespülte ausgetrocknete Flasche wird mit 400 Teilen Toluol als Lösungsmittel und 100 Teilen Methyl-5-norbornen-2-carboxylat als Monomeres beschickt. Die Innentemperatur wird auf 15 °C eingestellt. Die Flasche wird weiterhin mit 2,6 Teilen Wolfram-Hexachlorid und der dreifachen Molmenge Diethylaluminiummonochlorid bezogen auf die Menge des Wolfram-Hexachlorides beschickt; daran schließt sich der Zusatz einer zweifachen Molmenge von n-Butanol bezogen auf die Menge des Wolfram-Hexachlorides an. Das Gemisch wird dann während einer Dauer von 10 Stunden durch Ringöffnung polymerisiert.

Nach Abschluß der Polymerisationsreaktion wird die Flasche mit einem Gemisch des dreifachen Volumens von Methanol bezogen auf den Anteil von Toluol und 15 Teilen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure beschickt. Der restliche Katalysator wird abgebaut. Das erhaltene Produkt wird zweimal durch wiederholte Ausfällung unter Verwendung von Tetrahydrofuran als gutes Lösungsmittel und Methanol als schlechtes Lösungsmittel gereinigt und anschließend getrocknet, so daß man 99 Teile des Polymerisats mit geöffneten Ringen erhält. Die Grenzviskosität des Polymerisats beträgt 0,55.

Eine 3l-Flasche wird mit 100 Teilen des erhaltenen Polymerisats und dann 1000 Teilen Aceton beschickt. Das Gemisch wird auf eine Temperatur von 56 °C erwärmt und umgerührt, damit das Polymerisat vollständig aufgelöst wird. Eine wäßrige Lösung von 50 Teilen Kaliumhydroxid in 600 Teilen Wasser wird langsam zu der erhaltenen Acetonlösung des Polymerisats zugegeben, damit eine Temperaturerniedrigung des Reaktionssystems ausgeschlossen wird. Wenn die Hydrolyse der Estergruppen fortschreitet, wird das Polymerisat mit geöffneten Ringen innerhalb des Reaktionssystems ausgeschieden (der abgeschätzte

- 10 - 12 -

Hydrolysegrad beträgt 50 bis 60 %).

Nach Ablauf von 2 Stunden werden 600 Teile Wasser dem Reaktionssystem zugegeben. Die Reaktion wird für eine weitere Stunde fortgesetzt, während die Reaktionstemperatur konstant gehalten wird. Nach 5 Zusatz von Wasser wird das innerhalb des Reaktionssystems ausgeschiedene Polymerisat mit geöffneten Ringen aufgelöst, so daß man eine gleichförmige Lösung erhält.

Eine wäßrige Lösung von Essigsäure wird durch Verdünnung von 94 Teilen Essigsäure mit 170 Teilen Wasser zubereitet. Der halbe Anteil 10 der Essigsäurelösung wird der wäßrigen Lösung des Polymerisats zugegeben. Das erhaltene Gemisch wird 1 Stunde lang umgerührt. Dann wird der restliche halbe Anteil der Essigsäurelösung zugegeben. Das Polymerisat fällt als weißes Pulver aus, das dann abgefiltert wird. So erhält man das gewünschte Polymerisat von 5-Norbornen-2-carbonsäure und 15 Methyl-5-norbornen-2-carboxylat.

Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2

Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wird in der Abwandlung wieder- 20 holt, daß der Anteil des Kaliumhydroxids von 50 Teilen auf 30 Teile herabgesetzt wird.

Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 3

25 Die Arbeitsweise des Beispiels 3 wird mit der Abwandlung durchgeführt, daß der Anteil des Kaliumhydroxids von 50 Teilen auf 20 Teile herabgesetzt wird.

Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes sind in Tabelle 1 angegeben.

30 Beispiel 4

Die Arbeitsweise des Beispiels 4 wird mit der Abwandlung wiederholt, daß die Hydrolysebehandlung der Esterreste unter Verwendung von 36 Teilen Natriumhydroxid anstelle von Kaliumhydroxid durchgeführt wird.

35 Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 5

Die Arbeitsweise des Beispiels 3 wird mit der Abwandlung wiederholt, daß die Hydrolyse der Esterreste unter Verwendung von Tetrahy-

- 11 - 13.

drofuran anstelle von Aceton erfolgt.

Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 6

- 5 Das Polymerisationsverfahren des Beispiels 1 wird in der Abwandlung wiederholt, daß Octyl-5-norbornen-2-carboxylatmonomeres anstelle von Methyl-5-norbornen-2-carboxylatmonomeres eingesetzt wird. Man erhält 97 Teile des Polymerisats mit einer Grenzviskosität von 0,62.

Die Hydrolyse erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2.

Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 7

- 15 Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wird mit der Abwandlung durchgeführt, daß die Hydrolyse unter Einsatz von 30 Teilen Kaliumhydroxid der Gesamtmenge von 50 Teilen während der ersten Stufe der Hydrolysebehandlung und durch Zusatz des restlichen Kaliumhydroxids als wäßrige Lösung in der zweiten Stufe der Hydrolysebehandlung durchgeführt wird.

- 20 Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsversuch 1

- Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wird mit der Abwandlung durchgeführt, daß kein Wasser und in der zweiten Stufe der Hydrolysebehandlung 25 eine Säure zugegeben wird. Die Kenngrößen des erhaltenen Polymerisats sind in Tabelle 2 im Vergleich zum Beispiel 1 dargestellt.

Vergleichsversuch 2

- Die Arbeitsweise des Beispiels 2 wird in der Abwandlung wiederholt, daß kein Wasser zugegeben wird und in der zweiten Stufe der Hydrolysenbehandlung 30 eine Säure zugegeben wird. Die Kenngrößen des erhaltenen Polymerisats sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsversuch 3

- Die Arbeitsweise des Beispiels 3 wird mit der Abwandlung wiederholt, daß kein Wasser zugegeben wird und in der zweiten Stufe der Hydrolysebehandlung 35 eine Säure zugegeben wird. Die Kenngrößen des erhaltenen Polymerisats sind in Tabelle 2 angegeben.

- 14 -

Tabelle 1

5 Bsp	Grenzv.	Zusammensetzung %		Wärme- verformgs. temp.(°C)	Izod- Schlagf (Ncm/cm)	Dreipkt bieg.mod. (N/cm ²)	Scher- festigk. (N/cm ²)
		Carbon- säure	Ester				
1	0,55	97	3	165	401	320000	9700
2	0,55	80	20	141	4200	286000	9400
3	0,55	57	43	116	4200	263000	9100
10 4	0,55	95	5	159	357	312000	9700
5	0,55	50	50	102	4200	260000	8600
6	0,62	85	15	132	4200	270000	9700
7	0,52	97	3	163	423	320000	9700

15

Tabelle 2

	Rückstd.				<u>Zusammens</u> %		Wärme-	Izod-	Dreipkt	Scher-	
20	<u>Grz. (ppm)</u>				Carbon-		verft	Schlagf	bieg.Mod.	festigk.	
	visk	W	Al	K	säure	Ester	(°C)	(Ncm/cm)	(Ncm ²)	(N/cm ²)	
	B1	0,55	84	32	30	97	3	165	401	320000	9700
	VV1	0,55	150	250	480	100	0	123	120	243000	6400
25											
	B2	0,55	64	80	40	80	20	141	4200	286000	9700
	VV2	0,55	170	200	510	82	18	110	4200	238000	6700
	B3	0,55	90	68	70	57	43	116	4200	263000	9400
30	VV3	0,55	200	230	830	50	50	85	4200	223000	6700